



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09230588 A

(43) Date of publication of application: 05.09.97

(51) Int. Cl. G03F 7/004  
 C09K 3/00  
 G03F 7/033  
 G03F 7/038  
 G03F 7/039  
 H01L 21/027

(21) Application number: 08171108

(22) Date of filing: 01.07.96

(30) Priority: 20.12.95 JP 07332301

(71) Applicant: TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(72) Inventor: HANEDA HIDEO  
 YAMAZAKI HIROYUKI  
 SUGATA YOSHIKI  
 KOMANO HIROSHI  
 ISHIKAWA KIYOSHI

(54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE RESIST  
 COMPOSITION AND ACID GENERATING AGENT  
 USED FOR THE SAME

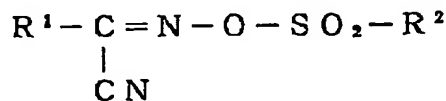
mol.wt. is 23.5. In the formula, R<sup>1</sup> is an arom. group and R<sup>2</sup> is a lower alkyl or a halogenated lower alkyl.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist compsn. having high heat resistance and high resolution, almost independent of stationary waves and giving a resist pattern of a superior shape by incorporating a specified alkali-soluble resin and an acid generating agent made of a specified oxime sulfonate compd.

SOLUTION: This resist compsn. is a positive or negative type chemical amplification type resist compsn. The positive type resist compsn. contains an alkali-soluble resin having hydroxyl groups protected with acid-dissociable substituents and an acid generating agent made of an oxime sulfonate compd. represented by the formula. The ratio (Mw/Mn) of the wt. average mol.wt. of the alkali-soluble resin to the number average mol.wt. is 23.5. The negative type resist compsn. contains an alkali-soluble resin, an acid generating agent made of an oxime sulfonate compd. represented by the formula and an acid- crosslinkable substance. The ratio (Mw/Mn) of the wt. average mol.wt. of the alkali-soluble resin to the number average



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-230588

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 3		G 0 3 F 7/004	5 0 3
C 0 9 K 3/00			C 0 9 K 3/00	K
G 0 3 F 7/033			G 0 3 F 7/033	
7/038	5 0 5		7/038	5 0 5
7/039	5 0 1		7/039	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-171108

(22) 出願日 平成8年(1996)7月1日

(31) 優先権主張番号 特願平7-332301

(32) 優先日 平7(1995)12月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 羽田 英夫

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 山崎 浩幸

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 菅田 祥樹

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

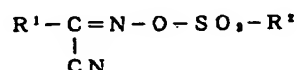
(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物及びそれに用いる酸発生剤

(57) 【要約】

【課題】 酸発生剤としてシアノ基をもつオキシムスルホネート化合物を用い、しかも高耐熱性、高解像性及び高感度を有するとともに、定在波の影響を受けにくく、優れた形状のレジストパターンを与えるポジ型及びネガ型の化学増幅型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 酸解離性置換基で保護された水酸基をもつ重量平均分子量/数平均分子量 (Mw/Mn) 比3.5以下のアルカリ可溶性樹脂及び (B) 一般式

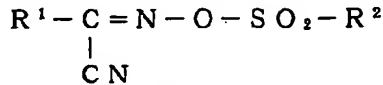
【化1】



(式中のR<sup>1</sup>は芳香族性基、R<sup>2</sup>は低級アルキル基又はハロゲン化低級アルキル基である) で表わされるオキシムスルホネート化合物から成る酸発生剤を含有したポジ型の化学増幅型レジスト組成物とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸解離性置換基で保護された水酸基をもつ重量平均分子量/数平均分子量 (Mw/Mn) 比3.5以下のアルカリ可溶性樹脂及び (B) 一般式【化1】

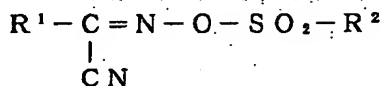


(式中のR<sup>1</sup>は芳香族性基、R<sup>2</sup>は低級アルキル基又はハロゲン化低級アルキル基である) で表わされるオキシムスルホネート化合物から成る酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項2】 (A) 成分が、酸解離性置換基で保護された水酸基をもつポリヒドロキシスチレンである請求項1記載のレジスト組成物。

【請求項3】 (A) 成分100重量部当り、(B) 成分0.1~30重量部を含有する請求項1又は2記載のレジスト組成物。

【請求項4】 (A') 重量平均分子量/数平均分子量 (Mw/Mn) 比3.5以下のアルカリ可溶性樹脂、(B) 一般式【化2】



(式中のR<sup>1</sup>は芳香族性基、R<sup>2</sup>は低級アルキル基又はハロゲン化低級アルキル基である) で表わされるオキシムスルホネート化合物から成る酸発生剤及び (C) 酸架橋性物質を含有することを特徴とするネガ型の化学増幅型レジスト組成物。

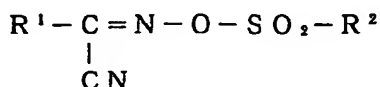
【請求項5】 (A') 成分が、ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体、クレゾールノボラック樹脂及び水酸基の一部が酸解離性置換基で保護されたポリヒドロキシスチレンの中から選ばれた少なくとも1種である請求項4記載のレジスト組成物。

【請求項6】 (A') 成分100重量部当り、(B) 成分0.1~30重量部を含有する請求項4又は5記載のレジスト組成物。

【請求項7】 (A') 成分100重量部当り、(C) 成分3~70重量部を含有する請求項4、5又は6記載のレジスト組成物。

【請求項8】 一般式

【化3】



(式中のR<sup>1</sup>は芳香族性基、R<sup>2</sup>は低級アルキル基又はハ

ロゲン化低級アルキル基である) で表わされるオキシムスルホネート化合物から成るレジスト用酸発生剤。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

【0001】本発明は、新規な化学増幅型レジスト組成物、さらに詳しくは、高耐熱性、高解像性、高感度を有するとともに、定在波の影響を受けにくく、優れた形状のレジストパターンを与えるポジ型及びネガ型の化学増幅型レジスト組成物及びそれに用いる酸発生剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子や液晶素子などの製造においては、化学増幅型レジスト組成物が使用されるようになってきた。この化学増幅型レジスト組成物は、放射線の照射により生成した酸の触媒作用を利用したレジストであって、高い感度と解像性を有し、放射線の照射により酸を発生する化合物すなわち酸発生剤の使用量が少なくてよいという利点を有している。

【0003】この化学増幅型レジストにはポジ型とネガ型の2つのタイプがあり、これらは、一般に、酸発生剤と、発生する酸の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が変化する被膜形成成分とを基本成分としている。

【0004】前記ポジ型レジストにおいては、被膜形成成分として、通常tert-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基などの溶解抑制基で水酸基の一部を保護したポリヒドロキシスチレンなどが用いられており、一方、ネガ型レジストにおいては、被膜形成成分として、通常上記溶解抑制基で水酸基の一部を保護したポリヒドロキシスチレン、あるいはポリヒドロキシスチレンやノボラック樹脂などの樹脂成分に、メラミン樹脂や尿素樹脂などの酸架橋性物質を組み合わせたものが用いられている。

【0005】そして、このような樹脂成分においては、分子量分布、すなわち、重量平均分子量/数平均分子量 (Mw/Mn) 比が小さいものほど、耐熱性及び解像性に優れる傾向にあることが知られている。

【0006】他方、近年、化学増幅型レジストの酸発生剤として、オキシムスルホネート化合物を用いることが提案されており(特開平1-124848号公報、特開平2-154266号公報、特開平2-161444号公報、特開平6-174333号公報)、そして、このオキシムスルホネート化合物の中で、シアノ基をもつものとして、これまでα-(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、α-(p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、α-(4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、α-(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、α-(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-クロロベンジルシアニド、α-(ベンゼンスルホニルオ

10

20

30

40

50

キシイミノ) - 2, 4 - ジクロロベンジルシアニド、 $\alpha$  - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 6 - ジクロロベンジルシアニド、 $\alpha$  - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、 $\alpha$  - (2 - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、 $\alpha$  - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 - チエニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (4 - ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - ベンジルシアニド、 $\alpha$  - (4 - トルエンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、 $\alpha$  - (4 - ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、 $\alpha$  - (4 - トルエンスルホニルオキシイミノ) - 3 - チエニルアセトニトリルなどが知られている。

【0007】しかしながら、これらの従来知られているシアノ基をもつオキシムスルホネート化合物は、オキシムスルホネート基に対して芳香族性基を左右に有するものであって、放射線に感応すると、ベンゼンスルホン酸や p - トルエンスルホン酸などの芳香族スルホン酸を生じるが、このような芳香族スルホン酸を発生するオキシムスルホネート化合物を前記のような分子量分布の狭い樹脂成分と組み合わせて使用した場合、定在波の影響を受けやすく、得られたレジストパターンの断面形状が波\*

\*打ったものになるという欠点がある。

【0008】

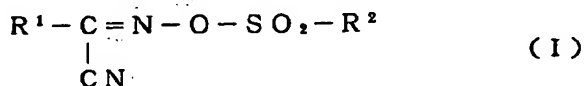
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、酸発生剤としてシアノ基をもつオキシムスルホネート化合物を用い、しかも高耐熱性、高解像性及び高感度を有するとともに、定在波の影響を受けにくく、優れた形状のレジストパターンを与えるポジ型及びネガ型の化学増幅型レジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有するポジ型及びネガ型の化学増幅型レジスト組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、酸によりアルカリに対する溶解性が変化する特定の被膜形成用樹脂成分と特定のオキシムスルホネート化合物から成る酸発生剤とを組み合わせることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、(A) 酸解離性置換基で保護された水酸基をもつ重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) 比 3.5 以下のアルカリ可溶性樹脂及び (B) 一般式

【化4】



(式中の  $R^1$  は芳香族性基、 $R^2$  は低級アルキル基又はハロゲン化低級アルキル基である) で表わされるオキシムスルホネート化合物から成る酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型の化学増幅型レジスト組成物、並びに (A') 重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) 比 3.5 以下のアルカリ可溶性樹脂、(B) 前記一般式 (I) で表わされるオキシムスルホネート化合物から成る酸発生剤及び (C) 酸架橋性物質を含有することを特徴とするネガ型の化学増幅型レジスト組成物及びそれに用いる酸発生剤を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の化学増幅型レジスト組成物において、ポジ型のものは、(A) 成分として、酸解離性置換基で保護された水酸基をもつ、分子量分布、すなわち、重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) 比が 3.5 以下のアルカリ可溶性樹脂が用いられる。

【0012】この酸解離性置換基で保護された水酸基をもつ  $M_w/M_n$  比が 3.5 以下のアルカリ可溶性樹脂としては、水酸基の一部を酸解離性置換基で保護した、 $M_w/M_n$  比 3.5 以下のヒドロキシスチレンの単独重合体やヒドロキシスチレンと他のスチレン系単量体との共重合体、ヒドロキシスチレンとアクリル酸又はメタクリル酸あるいはその誘導体との共重合体、あるいはカルボ

キシル基の水酸基の一部を酸解離性置換基で保護した  $M_w/M_n$  比 3.5 以下のアクリル酸又はメタクリル酸とそれらの誘導体との共重合体を挙げることができる。

【0013】上記のヒドロキシスチレンと共重合させるスチレン系単量体としては、スチレン、 $\alpha$  - メチルスチレン、p - メチルスチレン、o - メチルスチレン、p - メトキシスチレン、p - クロロスチレンなどが挙げられる。また上記アクリル酸又はメタクリル酸の誘導体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、アクリルアミド、アクリロニトリル及び対応するメタクリル酸誘導体を挙げることができる。

【0014】他方、上記酸解離性置換基としては、例えば tert - ブトキシカルボニル基、tert - アミルオキシカルボニル基などの第三級アルキルオキシカルボニル基、tert - ブトキシカルボニルメチル基などの第三級アルキルオキシカルボニルアルキル基、tert - ブチル基のような第三級アルキル基、エトキシエチル基、メトキシプロピル基などのアルコキシアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などのアセタール基、ベンジル基、トリメチルシリル基などを挙げることができる。

【0015】これらの酸解離性置換基による水酸基の保



シイミノ) - 4 - メチルベンジルシアニド、 $\alpha$  - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 4 - ブロモベンジルシアニドなどを挙げることができる。

【0026】前記一般式(I)で表わされるオキシムスルホネート化合物の製造方法としては、特に制限はなく、例えば前記先行技術に開示されている方法と同様の方法を用いることができる。すなわち、テトラヒドロフラン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドンなどの有機溶媒中において、ピリジン、トリエチルアミンなどの塩基性触媒の存在下、オキシム基含有化合物とスルホン酸クロリド基含有化合物とをエステル化反応させることにより、製造することができる。また、原料として用いられる該オキシム基含有化合物は、公知の方法[「ザ・システムティック・アイデンティフィケーション・オブ・オーガニック・コンパウンズ(The Systematic Identification of Organic Compounds)」(John Wiley & Sons)第181ページ(1980年)、「ディ・マクロモレキュラレ・ヘミー(Die Makromolekulare Chemie)第108巻、第170ページ(1967年)、「オーガニック・シンセシス(Organic Synthesis)第59巻、第95ページ(1979年)】によって製造することができる。

【0027】本発明のレジスト組成物においては、この(B)成分のオキシムスルホネート化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。2種以上を組み合わせて用いる場合には、レジスト層の膜厚、PEB(露光後加熱処理)条件、基板とレジスト層との間に反射防止膜層を設ける場合などの諸条件を考慮して、適宜組み合わせることができるが、特に好適なのは、例えば $\alpha$  - (メチルスルホニルオキシイミノ) - ベンジルシアニドと $\alpha$  - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニドを重量比で1:2ないし2:1の割合で組み合わせたものである。

【0028】ポジ型レジスト組成物においては、(A)成分の樹脂にこの(B)成分の酸発生剤を組み合わせることにより、露光した部分で酸が発生し、これが樹脂成分の保護基を解離するため、その部分がアルカリ可溶性になり、現像の際に露光部分だけが選択的に除去されてポジ型のパターンが得られる。

【0029】一方、ネガ型レジスト組成物の場合は、

(A')成分の樹脂及び前記(B)成分の酸発生剤に、さらに(C)成分の酸架橋性物質を組み合わせることが必要である。この組合せにより、露光した部分で発生した酸によって、その部分が架橋してアルカリ不溶性になり、現像の際に未露光部分だけが選択的に除去されてネガ型のパターンが得られる。

【0030】この(C)成分の酸架橋性物質については

特に制限はなく、従来、化学増幅型のネガ型レジストにおいて架橋剤として慣用されているものの中から任意に選択して用いることができる。このような酸架橋性物質としては、ヒドロキシル基又はアルコキシル基を有するアミノ樹脂、例えば、メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、グリコールウリル - ホルムアルデヒド樹脂、スクシニルアミド - ホルムアルデヒド樹脂、エチレン尿素 - ホルムアルデヒド樹脂などを挙げることができる。これらはメラミン、尿素、グアナミン、グリコールウリル、スクシニルアミド、エチレン尿素を沸騰水中でホルマリンと反応させてメチロール化、あるいはこれにさらに低級アルコールを反応させてアルコキシル化することにより容易に得られる。実用上はニカラックMx-750、ニカラックMw-30、ニカラックMx-290(いずれも三和ケミカル社製)として入手することができる。

【0031】そのほか、1, 3, 5 - トリス(メトキシメトキシ)ベンゼン、1, 2, 4 - トリス(イソプロポキシメトキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(sec - ブトキシメトキシ)ベンゼンなどのアルコキシル基を有するベンゼン化合物、2, 6 - ジヒドロキシメチル - p - クレゾール、2, 6 - ジヒドロキシメチル - p - tert - ブチルフェノールなどのヒドロキシル基又はアルコキシル基を有するフェノール化合物なども用いることができる。

【0032】これらの酸架橋性物質は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0033】本発明組成物における各成分の配合割合については、(B)成分は、(A)成分又は(A')成分100重量部に対して0.1~30重量部の割合で用いるのが有利である。この(B)成分の量が0.1重量部未満では像形成が不十分であるし、30重量部を超えると均一なレジスト被膜が形成されにくい上、現像性も低下し、良好なレジストパターンが得られにくい。像形成性、レジスト被膜形成性及び現像性などのバランスの点から、この(B)成分は、(A)成分又は(A')成分100重量部に対し、1~20重量部の割合で用いるのが、特に好ましい。また、(C)成分は、(A')成分100重量部に対して3~70重量部の割合で用いるのが有利である。この(C)成分の量が3重量部未満では感度が不十分であるし、70重量部を超えると均一なレジスト被膜が形成されにくい上、現像性も低下して良好なレジストパターンが得られにくくなる。感度、レジスト被膜の形成性及び現像性などのバランスの点から、この(C)成分は、(A')成分100重量部に対し、10~50重量部の割合で用いるのが、特に好ましい。

【0034】本発明組成物は、その使用に当たっては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケト

ン、2-ヘプタンなどのケトン類：エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体：ジオキサンのような環式エーテル類：及び乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0035】本発明組成物には、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

【0036】本発明組成物の使用方法としては従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、deep-UV、エキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれを現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

【0037】

【発明の効果】本発明のポジ型及びネガ型の化学増幅型レジスト組成物は、高耐熱性、高解像性及び高感度を有するとともに、定在波の影響を受けにくく、優れた形状のレジストパターンを形成することができる。

【0038】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0039】参考例1

$\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニドの製造

$\alpha$ -ヒドロキシイミノ-4-メトキシベンジルシアニド51.0g(0.29モル)及びテトラヒドロフラン400ml中にトリエチルアミン44.0g(0.43モル)を溶解した溶液を反応容器に仕込み、-5℃に冷却したのち、これにメシルクロリド36.5g(0.32モル)を2時間かけて滴下した。反応混合物を-5℃で3時間かきまぜたのち、約10℃でさらに2時間かきまぜた。次いで、テトラヒドロフランを真空下にて30℃

で留去したのち、得られた生成物73.6gをアセトニトリルから繰り返し再結晶し、融点116℃の白色結晶47.5g(理論量の64.5%)を得た。

【0040】この生成物の赤外吸収スペクトルを測定した結果 $1187\text{ cm}^{-1}$ 、 $1265\text{ cm}^{-1}$ 、 $1378\text{ cm}^{-1}$ 、 $1606\text{ cm}^{-1}$ 、 $2238\text{ cm}^{-1}$ にピークが認められた。また、プロトン核磁気共鳴スペクトル( $^1\text{H-NMR}$ )を測定した結果(溶媒：アセトン- $d_6$ )、3.48ppm、3.93ppm、7.12ppm、7.90ppmにピークが認められた。さらに紫外線吸収スペクトルを測定した結果(溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル)、 $\lambda_{\text{max}}=233\text{ nm}$ 、 $\epsilon=8100$ 、 $\lambda_{\text{max}}=324\text{ nm}$ 、 $\epsilon=13800$ であった。

【0041】参考例2

$\alpha$ -(エチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニドの製造

参考例1において、メシルクロリドの代わりにエタンスルホニルクロリド40.1g(0.32モル)を用いた以外は、参考例1と同様にして生成物75.0gを得た。この生成物をアセトニトリルから繰り返し再結晶し、融点102℃の白色結晶62.1g(理論量の80.6%)を得た。

【0042】この生成物の赤外吸収スペクトルを測定した結果 $1178\text{ cm}^{-1}$ 、 $1267\text{ cm}^{-1}$ 、 $1375\text{ cm}^{-1}$ 、 $1606\text{ cm}^{-1}$ 、 $2238\text{ cm}^{-1}$ にピークが認められた。また、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果(溶媒：アセトン- $d_6$ )、1.47ppm、3.68ppm、3.93ppm、7.12ppm、7.89ppmにピークが認められた。さらに、紫外線吸収スペクトルを測定した結果(溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル)、 $\lambda_{\text{max}}=233\text{ nm}$ 、 $\epsilon=7400$ 、 $\lambda_{\text{max}}=325\text{ nm}$ 、 $\epsilon=12500$ であった。

【0043】参考例3

$\alpha$ -(n-ブチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニドの製造

参考例1において、メシルクロリドの代わりに1-ブタンスルホニルクロリド50.0g(0.32モル)を用いた以外は、参考例1と同様にして生成物90.0gを得た。この生成物をアセトニトリルから繰り返し再結晶し、融点71℃の白色結晶52.3g(理論量の55.3%)を得た。

【0044】この生成物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、 $1186\text{ cm}^{-1}$ 、 $1268\text{ cm}^{-1}$ 、 $1369\text{ cm}^{-1}$ 、 $1606\text{ cm}^{-1}$ 、 $2238\text{ cm}^{-1}$ にピークが認められた。また、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果(溶媒：アセトン- $d_6$ )、0.96ppm、1.52ppm、1.89ppm、3.65ppm、3.95ppm、7.14ppm、7.89ppmにピークが認められた。さらに、紫外線吸収スペクトルを測定した結果(溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル)、 $\lambda_{\text{max}}$



11

$=233\text{ nm}$ 、 $\epsilon=8000$ 、 $\lambda_{\text{max}}=325\text{ nm}$ 、 $\epsilon=13600$ であった。

【0045】参考例4

$\alpha$  - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニドの製造

参考例1において、メシルクロリドの代わりに2-プロパンスルホニルクロリド45.5g (0.32モル)を用いた以外は、参考例1と同様にして生成物88.0gを得た。この生成物をアセトニトリルから繰り返し再結晶し、融点72℃の白色結晶55.2g (理論量の61.2%)を得た。

【0046】この生成物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、 $1186\text{ cm}^{-1}$ 、 $1267\text{ cm}^{-1}$ 、 $1368\text{ cm}^{-1}$ 、 $1606\text{ cm}^{-1}$ 、 $2238\text{ cm}^{-1}$ にピークが認められた。また、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果 (溶媒: アセトン- $d_6$ )、 $1.52\text{ ppm}$ 、 $3.93\text{ ppm}$ 、 $3.95\text{ ppm}$ 、 $7.13\text{ ppm}$ 、 $7.87\text{ ppm}$ にピークが認められた。さらに、紫外線吸収スペクトルを測定した結果 (溶媒: プロピレングリコールモノメチルエーテル)、 $\lambda_{\text{max}}=233\text{ nm}$ 、 $\epsilon=6800$ 、 $\lambda_{\text{max}}=324\text{ nm}$ 、 $\epsilon=11000$ であった。

【0047】参考例5

$\alpha$  - (メチルスルホニルオキシイミノ) - ベンジルシアニドの製造

$\alpha$  - ヒドロキシイミノベンジルシアニド52.5g (0.36モル) 及びテトラヒドロフラン400ml中にトリエチルアミン44.0g (0.43モル)を溶解した溶液を反応容器に仕込み、-5℃に冷却したのち、これにメシルクロリド49.0g (0.43モル)を2時間かけて滴下した。反応混合物を-5℃で3時間かきまぜたのち、約10℃でさらに2時間かきまぜた。次いでテトラヒドロフランを真空下にて30℃で留去したのち、得られた生成物75gをアセトニトリルから繰り返し再結晶し、融点120℃の白色結晶64.5g (理論量の80%)を得た。

【0048】この生成物の赤外吸収スペクトルにおいては、 $844\text{ cm}^{-1}$ 、 $902\text{ cm}^{-1}$ 、 $1191\text{ cm}^{-1}$ 、 $1386\text{ cm}^{-1}$ 、 $2240\text{ cm}^{-1}$ にピークが認められた。アセトン- $d_6$ を溶媒としたときのプロトンNMRにおいては、 $3.50\text{ ppm}$ 、 $7.62\text{ ppm}$ 、 $7.68\text{ ppm}$ 、 $7.97\text{ ppm}$ にピークが認められた。プロピレングリコールモノメチルエーテルを溶媒としたときの紫外線吸収スペクトルにおいては、 $\lambda_{\text{max}}=222\text{ nm}$ 、 $\epsilon=8780$ 、 $\lambda_{\text{max}}=281\text{ nm}$ 、 $\epsilon=10800$ であった。

【0049】参考例6

$\alpha$  - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 4 - ブロモベンジルシアニドの製造

$\alpha$  - ヒドロキシイミノ - 4 - ブロモベンジルシアニド81.0g (0.36モル) 及びテトラヒドロフラン40

12

0ml中にトリエチルアミン44.0g (0.43モル)を溶解した溶液を反応容器に仕込み、-5℃に冷却したのち、これにメシルクロリド49.0g (0.43モル)を2時間かけて滴下した。反応混合物を-5℃で3時間かきまぜたのち、約10℃でさらに2時間かきまぜた。次いでテトラヒドロフランを真空下にて30℃で留去したのち、得られた生成物103gをアセトニトリルから繰り返し再結晶し、融点128℃の白色結晶81.8g (理論量の75%)を得た。

【0050】この生成物の赤外吸収スペクトルにおいては、 $844\text{ cm}^{-1}$ 、 $902\text{ cm}^{-1}$ 、 $1191\text{ cm}^{-1}$ 、 $1380\text{ cm}^{-1}$ 、 $2238\text{ cm}^{-1}$ にピークが認められた。アセトン- $d_6$ を溶媒としたときのプロトンNMRにおいては、 $3.50\text{ ppm}$ 、 $7.80\text{ ppm}$ 、 $7.88\text{ ppm}$ にピークが認められた。また、プロピレングリコールモノメチルエーテルを溶媒としたときの紫外線吸収スペクトルにおいては、 $\lambda_{\text{max}}=226\text{ nm}$ 、 $\epsilon=9270$ 、 $\lambda_{\text{max}}=292\text{ nm}$ 、 $\epsilon=13500$ であった。

【0051】実施例1

水酸基の39モル%がtert-ブチルオキシカルボニルオキシ基で置換された重量平均分子量8,000、分子量分布 (Mw/Mn比) 1.5のポリヒドロキシステレンと、水酸基の39モル%がエトキシエトキシ基で置換された重量平均分子量8,000、分子量分布 (Mw/Mn比) 1.5のポリヒドロキシステレンとの重量比3:7の混合物100重量部、 $\alpha$  - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド2重量部、トリエチルアミン0.3重量部、サリチル酸0.2重量部及びN,N-ジメチルアセトアミド5重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート400重量部に溶解したのち、このものを孔径0.2 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型化学増幅型レジスト溶液を調製した。

【0052】このレジスト溶液をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、これをホットプレート上で80℃、90秒間乾燥して膜厚0.7 $\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置NSR-2005EX8A (ニコン社製)を用いて、 $1\text{ mJ/cm}^2$ ずつドーズ量を加え露光したのち、110℃で90秒間加熱し、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて65秒間現像処理し、さらに30秒間水洗後、乾燥した。この際、現像後の露光部の膜厚が0となる最小露光時間を感度として $\text{mJ/cm}^2$  (エネルギー量) 単位で測定したところ、 $5\text{ mJ/cm}^2$ であった。

【0053】また、このようにして形成された0.22 $\mu\text{m}$ のレジストパターンの断面形状をSEM (走査型電子顕微鏡) 写真により観察したところ、基板に対して垂直な矩形で、かつ波打ちのないレジストパターンであった。



【0054】また、耐熱性として100 $\mu$ mのレジストパターンの角が崩れる温度を調べたところ、120℃でも崩れなかった。

#### 【0055】比較例1

実施例1において、樹脂成分を、水酸基の39モル%がtert-ブチルオキシカルボニルオキシ基で置換された重量平均分子量8,000、分子量分布(Mw/Mn比)4.5のポリヒドロキシスチレンと水酸基の39モル%がエトキシエトキシ基で置換された重量平均分子量8,000、分子量分布(Mw/Mn比)4.5のポリヒドロキシスチレンとの重量比3:7の混合物に代え、かつ酸発生剤を $\alpha$ -(4-トルエンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニドに代えた以外は、実施例1と同様にしてポジ型化学増幅型レジスト溶液を調製し、評価した。

【0056】感度は4mJ/cm<sup>2</sup>であり、また、形成された0.23 $\mu$ mのレジストパターンの断面形状をSEM写真により観察したところ、定在波の影響が強く現れた波打ったレジストパターンであった。さらに、耐熱性については、120℃でレジストパターンの角が崩れていた。

#### 【0057】比較例2

実施例1において、酸発生剤として、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニドの代わりに $\alpha$ -(4-トルエンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニドを用いた以外は、実施例1と同様にしてポジ型化学増幅型レジスト溶液を調製し、評価した。

【0058】感度は5mJ/cm<sup>2</sup>であり、また、形成された0.22 $\mu$ mのレジストパターンの断面形状をSEM写真により観察したところ、定在波の影響の強く現れた波打ったレジストパターンであった。さらに、耐熱性については、120℃でもレジストパターンの角は崩れなかった。

#### 【0059】比較例3

実施例1において、樹脂成分を、水酸基の39モル%がtert-ブチルオキシカルボニルオキシ基で置換された重量平均分子量8,000、分子量分布(Mw/Mn比)4.5のポリヒドロキシスチレンと水酸基の39モル%がエトキシエトキシ基で置換された重量平均分子量8,000、分子量分布(Mw/Mn比)4.5のポリヒドロキシスチレンとの重量比3:7の混合物に代えた以外は、実施例1と同様にしてポジ型化学増幅型レジスト溶液を調製し、評価した。

【0060】感度は4mJ/cm<sup>2</sup>であり、また、形成された0.23 $\mu$ mのレジストパターンの断面形状をSEM写真により観察したところ、基板に対して垂直な矩形で、かつ、波打ちのないレジストパターンであった。さらに、耐熱性については、120℃でレジストパターンの角が崩れていた。

#### 【0061】実施例2

重量平均分子量2500、分子量分布(Mw/Mn比)1.5のヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体100重量部、尿素樹脂であるMx-290(三和ケミカル社製)10重量部、及びメラミン樹脂であるMx-750(三和ケミカル社製)1重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル560重量部に溶解し、これに $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド3重量部を溶解し、ネガ型化学増幅型レジスト溶液を調製した。

【0062】次に、レジスト溶液をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で100℃にて90秒間乾燥することにより、膜厚0.7 $\mu$ mのレジスト層を形成した。次いで、縮小投影露光装置NSR-2005EX8A(ニコン社製)により、エキシマレーザー光を選択的に照射したのち、130℃で90秒間加熱し、その後2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間現像処理し、30秒間水洗後乾燥した。この際、現像後の露光部が像形成され始める最小露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定したところ、8mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0063】また、このようにして形成された0.30 $\mu$ mのレジストパターンの断面形状をSEM写真により観察したところ、基板に対して垂直な矩形で、かつ波打ちのないレジストパターンであった。

#### 【0064】比較例4

実施例2において、樹脂成分を重量平均分子量2500、分子量分布(Mw/Mn比)4.0のヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体に代え、かつ酸発生剤を $\alpha$ -(4-トルエンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニドに代えた以外は、実施例2と同様にしてネガ型化学増幅型レジスト溶液を調製し、評価した。

【0065】感度は10mJ/cm<sup>2</sup>であり、また、形成された0.35 $\mu$ mのレジストパターンの断面形状をSEM写真により観察したところ、定在波の影響の強く現れた波打ったレジストパターンであった。なお、0.30 $\mu$ mのレジストパターンは形成されなかった。

#### 【0066】比較例5

実施例2において、酸発生剤として、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニドの代わりに $\alpha$ -(4-トルエンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニドを用いた以外は、実施例2と同様にしてネガ型化学増幅型レジスト溶液を調製し、評価した。

【0067】感度は12mJ/cm<sup>2</sup>であり、また、形成された0.30 $\mu$ mのレジストパターンの断面形状をSEM写真により観察したところ、定在波の影響の強く現れた波打ったレジストパターンであった。

## 【0068】比較例6

実施例2において、樹脂成分を重量平均分子量2500、分子量分布(Mw/Mn比)4.0のヒドロキシチレンとスチレンとの共重合体に代えた以外は、実施例2と同様にしてネガ型化学増幅型レジスト溶液を調製し、評価した。

【0069】感度は7mJ/cm<sup>2</sup>であり、また、形成された0.35μmのレジストパターンの断面形状をSEM写真により観察したところ、基板に対して垂直な矩形で、かつ波打ちのないレジストパターンであった。なお、0.30μmのレジストパターンは形成されなかった。

## 【0070】実施例3

m-クレゾールとp-クレゾールとのモル比6:4の混合クレゾールのホルマリン縮合物であって、重量平均分子量12,000、分子量分布(Mw/Mn比)3.5のノボラック樹脂100重量部、尿素樹脂であるMx-290(三和ケミカル社製)10重量部及びメラミン樹脂であるMx-750(三和ケミカル社製)1重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル400重量部に溶解し、これにα-(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド3重量部を溶解してネガ型化学増幅型レジスト溶液を調製した。

【0071】次に、このレジスト溶液をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で90℃にて90秒間乾燥することにより、膜厚2.0μmのレジスト層を形成した。次いで、縮小投影露光装置NSR-2005i10D(ニコン社製)により、i線(365nm)を選択的に照射したのち、100℃で90秒間加熱し、その後2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間現像処理し、30秒間水洗後乾燥した。この際、現像後の露光部が像形成され始める最小露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定したところ、25mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0072】また、このようにして形成された2μmのレジストパターンの断面形状をSEM写真により観察したところ、基板に対して垂直な矩形で、かつ波打ちのないレジストパターンであった。

## 【0073】比較例7

実施例3において、樹脂成分を重量平均分子量10,000、分子量分布(Mw/Mn比)5.6のノボラック樹脂に代え、かつ酸発生剤をα-(4-トルエンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニドに代えた以外は、実施例3と同様にしてネガ型化学増幅型レジスト溶液を調製し、評価した。

【0074】感度は30mJ/cm<sup>2</sup>であり、また、形成された2μmのレジストパターンの断面形状をSEM

写真により観察したところ、定在波の影響が強く現れた波打ったレジストパターンであった。

## 【0075】比較例8

実施例3において、酸発生剤として、α-(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニドの代わりにα-(4-トルエンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニドを用いた以外は、実施例3と同様にしてネガ型化学増幅型レジスト溶液を調製し、評価した。

【0076】感度は25mJ/cm<sup>2</sup>であり、また、形成された2μmのレジストパターンの断面形状をSEM写真により観察したところ、定在波の影響の強く表れた波打ったレジストパターンであった。

## 【0077】比較例9

実施例3において、樹脂成分を重量平均分子量10,000、分子量分布(Mw/Mn比)5.6のノボラック樹脂に代えた以外は、実施例3と同様にしてネガ型化学増幅型レジスト溶液を調製し、評価した。

【0078】感度は30mJ/cm<sup>2</sup>であり、また、形成された2μmのレジストパターンの断面形状をSEM写真により観察したところ、基板に対して垂直な矩形で、かつ波打ちのないレジストパターンであった。

## 【0079】実施例4

重量平均分子量2500、分子量分布(Mw/Mn比)1.5のヒドロキシチレンとスチレンとの共重合体100重量部、メラミン樹脂であるMw-100LM(三和ケミカル社製)15重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500重量部に溶解し、これにα-(メチルスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド3重量部とα-(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド4重量部を溶解し、ネガ型化学増幅型レジスト溶液を調製した。

【0080】次に、レジスト溶液をスピナーを用いて反射防止膜を有するシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で90℃にて90秒間乾燥することにより、膜厚0.80μmのレジスト層を形成した。次いで、縮小投影露光装置NSR-2005i10D(ニコン社製)により、i線(365nm)を選択的に照射したのち、100℃で90秒間PEB処理し、その後2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間現像処理し、30秒間水洗後乾燥した。この際、現像後の露光部が像形成され始める最小露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定したところ、30mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0081】また、このようにして形成された0.30μmのレジストパターンの断面形状をSEM写真により観察したところ、基板に対して垂直な矩形で、かつ波打ちのないレジストパターンであった。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

(72)発明者 駒野 博司  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 石川 清  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内